

특1999-0072670

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

B32B 27/00

B32B 27/36

B32B 27/30

(11) 공개번호 특1999-0072670

(43) 공개일자 1999년09월27일

|            |  |
|------------|--|
| (21) 출원번호  | 10-1999-0005185  |
| (22) 출원일자  | 1998년02월13일  |
| (30) 우선권주장 | 52853/1998 1998년02월18일 일본(JP)                                      |
| (71) 출원인   | 다이니폰 인사츠 가부시카가이샤 기타지마 요시토시<br>일본 도쿄도 신주쿠구 미치가야가정 1정목 1-1<br>미츠루츠시마 |
| (72) 발명자   | 일본도쿄도신주쿠구미치가야가정1정목1-1다이니폰인사츠가부시카가이샤배<br>다카히로니미                     |
| (74) 대리인   | 일본도쿄도신주쿠구미치가야가정1정목1-1다이니폰인사츠가부시카가이샤배<br>이세진, 김윤배                   |

심사청구 : 있음

## (54) 하드코트필름및그의제조방법

## 요약

본 발명은 각종 디스플레이에 사용하는 하드 코트 필름에 있어서, 하드 코트층의 조개짐이나 벗겨짐을 방지하고, 또 하드 코트 필름의 경도 저하를 억제한, 연필경도 4H 내지 8H를 갖는 하드 코트 필름에 관한 것이고, 플라스틱 기재 필름(1)의 적어도 한쪽 면에 이 플라스틱 기재 필름(1)이 변형에 따른 하드 코트층의 변형을 완충하는 작용을 갖는 두께 3 내지 50 $\mu$ m의 완충층(2)을 설치하고, 또 그 위에 두께 3 내지 15 $\mu$ m의 하드 코트층(3)을 형성하여 이루어지는 하드 코트 필름이고, 상기 플라스틱 기재 필름(1)의 연필경도, 상기 완충층의 연필경도 및 상기 하드 코트층의 연필경도를 순차 증대시켜서 이루어지는 하드 코트 필름(9)에 관한 것이다.

## 도표도

## 도1

## 영세서

## 도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 하드 코트 필름의 기본적인 층구성을 나타낸 단면 개략도이다.

도 2는 본 발명의 하드 코트 필름의 기본적인 층구성을 나타내고, 도 1의 하드 코트 필름에 프라이머층을 부가한 것의 단면 개략도이다.

도 3은 본 발명의 하드 코트 필름의 다른 층 구성예를 나타내고, 하드 코트층 표면을 요철상으로하여 방현성(防眩性)을 부여한 것의 단면 개략도이다.

도 4는 본 발명의 하드 코트 필름의 또 다른 층 구성예를 나타내고, 도 1의 하드 코트 필름의 하드 코트층 위에 반사방지층을 설치하여 반사방지효과를 부여한 것의 단면 개략도이다.

## 발명의 상세한 설명

## 발명의 목적

## 발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 플라스틱 기재 필름에 하드 코트층을 갖는 하드 코트 필름에 관한 것이다. 더욱 상세히게는, 본 발명은 내찰상성이 우수함과 동시에 균열 방지성, 접착성 및 플라스틱 기재 필름의 변형 등의 영향을 방지하는 기능이 우수한 하드 코트 필름에 관한 것이다. 본 발명은 CRT, LCD, PDP 등의 디스플레이 표면과 가전 제품 등의 터치 패널 표면 보호 필름에 바람직하다.

최근, 플라스틱 제품이 가공성, 경량화의 관점에서 유리 제품으로 대체되고 있으나, 이들 플라스틱 제품의 표면은 손상되기 쉽기 때문에, 내찰상성을 부여할 목적으로 하드 코트 필름을 부착하여 사용하는 경우가 많다. 또한, 종래의 유리 제품에 대해서도, 비산방지를 위하여 플라스틱 필름을 부착하는 경우가 증가

하고 있는데, 경도부족 때문에 그 표면에 다시 하드 코트를 형성하는 것이 널리 행해지고 있다.

종래의 하드 코트 필름은 통상 열경화형 수지 또는 자외선경화형 수지 등의 전리방사선경화형 수지를 플라스틱 기재 필름 위에 집적, 또는 1 $\mu$ m 정도의 프라이머층을 매개로 3 내지 15 $\mu$ m 정도의 얇은 도막(塗膜)을 형성하여 제조하고 있다.

그렇지만, 상기 종래의 하드 코트 필름은 그 하드 코트층의 경도가 충분한 것이었다 하더라도, 그 도막 두께가 얇은 것에 기인하여 밀바탕의 플라스틱 기재 필름이 변형된 경우에, 그것에 따라서 하드 코트층도 변형하고, 하드 코트 필름 전체로서의 경도는 저하되어 버려, 충분히 만족할 수 있는 것이 아니었다. 예를 들면, 플라스틱 기재 필름으로서 널리 이용되고 있는 폴리메틸렌테레프탈레이트 필름 위에 자외선경화형 도료를 상기의 두께로 도공(塗工)한 하드 코트 필름에 있어서는 연필경도로 3H 레벨이 일반적이고, 유리 연필경도인 4H에는 전혀 미치지 않는 것이다.

한편, 하드 코트층의 두께를 통상의 3 내지 15 $\mu$ m보다도 단지 두껍게 하면, 얻어진 하드 코트 필름의 경도는 향상되지만, 이 경우는 역으로 하드 코트층이 갈라거나 벗겨짐이 쉽게 생기게 될과 동시에 경화 수축에 의한 하드 코트 필름의 힘이 커지게 된다는 문제가 있다. 이 때문에 종래의 기술에서는, 실용상 사용할 수 있는 양호한 특성을 갖는 하드 코트 필름을 얻는 것이 곤란했다.

#### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 플라스틱 기재 필름을 사용한 하드 코트 필름에 있어서, 전술한 문제점을 해결하는 것이고, 하드 코트 필름에 있어서 하드 코트층의 갈라짐이나 벗겨짐을 효과적으로 방지하고, 또한 플라스틱 기재 필름의 변형에 의한 하드 코트 필름의 경도 저하를 억제하고, 유리 경도에 근접한 4H 내지 6H의 연필경도의 범위를 갖는 하드 코트 필름을 제공하는 것을 목적으로 한다.

#### 발명의 구성 및 작용

상기한 문제점을 해결하는 본 발명에 의한 하드 코트 필름은,

플라스틱 기재 필름,

상기 플라스틱 기재 필름의 적어도 한쪽 면에 형성된, 두께 3 내지 50 $\mu$ m을 갖는 1층 또는 다층으로 이루어진 완충층; 및

상기 완충층 위에 형성된 두께 3 내지 15 $\mu$ m의 하드 코트층을 포함하여 이루어진 하드 코트 필름에 있어서,

상기 플라스틱 기재 필름, 완충층 및 하드 코트층의 각각의 연필경도는 이 순서로 증대한 값을 갖고, 이것에 의해 하드 코트 필름 전체로서의 연필경도 4H 내지 6H를 갖도록 하는 것을 특징으로 한다.

여기에서, 상기 완충층은 상기 플라스틱 기재 필름이 변형된 경우의 영향을 완충하는 작용을 갖는 것이다.

상기 구성의 본 발명의 하드 코트 필름에 있어서, 상기 플라스틱 기재 필름의 연필경도는 통상 4B 내지 HB이고, 상기 하드 코트층의 연필경도가 3H 내지 5H이고, 상기 완충층의 연필경도가 플라스틱 기재 필름의 연필경도와 하드 코트층의 연필경도의 중간의 연필경도인 것이 하드 코트 필름 전체로서의 연필경도를 높이기 위하여 바람직하다.

하드 코트층 및/또는 완충층의 형성용 재료로서는 각 층에 있어서 소망의 연필경도가 얻어지기 쉽고, 플라스틱 기재 필름에 대하여 용이하게 막 형성을 행할 수 있는 전리방사선경화형 수지가 바람직하다.

본 발명에 있어서는, 하드 코트 필름에 방전성을 부여해도 좋다. 예를 들면, 하드 코트층 표면에 요철 형상을 형성함으로써 방전성을 부여할 수 있다.

또, 본 발명에 있어서는 하드 코트 필름에 반사방지성을 부여해도 좋다. 이 반사방지성은 하드 코트 필름의 표면에 반사방지층을 형성함으로써 달성할 수 있다.

본 발명에 있어서, 「연필경도」라는 것은 JISK5400에 준한 연필경도 시험에 의해 얻어진 값이고, 피측정 재료의 경도를 나타낸다. 이 연필경도 시험은 연필경도 시험의 측정 조작을 5회 반복해서, 측정 중 1회라도 상처 등의 외견 이상이 인식되지 않은 경우에, 그 시험 시에 사용한 연필의 경도를 연필경도로서 하는 것이다. 예를 들면, 3H의 연필은 사용하여, 5회의 시험 조작을 행하고, 1회라도 외견 이상이 생기지 않으면, 그 재료의 연필경도는 적어도 3H이다.

연필경도는 단층의 것뿐만 아니라, 적층체에 있어서도 적층체 표면이 있어서 단층의 것도 같은 방법으로 측정할 수 있다.

특히, 본 발명에 있어서 「층의 연필경도」는 하드 코트 필름에 사용하는 플라스틱 기재 필름, 예를 들면 100 $\mu$ m 이상의 폴리메틸렌테레프탈레이트 필름 위에 층 형성 재료로 형성한 막을 샘플로서 이용하고, 상기 연필경도 시험에 의하여 구한 연필경도이다. 이 경우, 그 층형성 재료로 형성한 막은 건조막 두께를 일정, 예를 들면 약 5 $\mu$ m로서 연필경도를 구하면 더욱 좋다.

본 발명의 하드 코트 필름(9)의 기본적인 층 구성을 도 1에 나타내었다. 도 1에 있어서, (1)은 플라스틱 기재 필름, (2)는 플라스틱 기재 필름(1) 위에 설치된 완충층, (3)은 완충층(2) 위에 설치된 하드 코트층이다.

본 발명의 하드 코트 필름은 플라스틱 기재 필름(1) 위에 적어도 한쪽 면에 코팅 처리에 의해 하드성능이 부여된 것이다. 즉, 본 발명에 있어서는 플라스틱 기재 필름(1) 위에 적어도 한쪽 면에, 플라스틱 기재 필름(1)의 변형에 따른 하드 코트층의 변형을 완충하는 작용을 갖는 3 내지 50 $\mu$ m의 완충층(2)을 설치하고, 다시 그 위에 두께 3 내지 15 $\mu$ m의 하드 코트층(3)을 형성하고, 또한 플라스틱 기재 필름(1)의

연필경도, 완충층(2)의 연필경도, 하드 코트층(3)의 연필경도를 순차적으로 증대시킴으로써, 플라스틱 재료에서는 중래에 달성할 수 없었던 연필경도 4H 내지 4H의 하드 코트 필름(9)을 실현하였다. 이와 같이, 각 형성층의 연필경도를 순차 증대시킴으로써, 필름 전체로서 유리 경도에 필적하는 경도가 발현되고, 그 위에 내균열성과 내박리성에서 모두 우수한 필름이 얻어진 것은 예상외의 것이다.

본 발명자들의 발견에 의하면, 상기와 같은 하드 코트 필름에 있어서, 플라스틱 기재 필름(1)의 연필경도, 완충층(2)의 연필경도, 또한 하드 코트층의 연필경도를 이 순서로 순차 증대시켜 감으로써, 제조 과정에서의 적층체에 있어서 적층을 쌓음에 따라 이 적층체 자체의 연필경도도 순차 증대하는 것이 판명되었다.

본 발명에 있어서는, 이 하드 코트 필름(9)에서의 플라스틱 기재 필름(1)의 하드 코트층(3)측과는 반대측에 하드 코트 필름을 피대상물에 부착시키기 위한 접착제로 이루어진 접착층(4)을 설치하여도 좋다.

또, 도 2에 나타내는 바와 같이, 완충층(2)과 플라스틱 기재 필름(1)의 사이에 접착성을 향상시키기 위하여 0.1 내지 3 $\mu$ m 정도의 프라이머층(8)을 설치하여도 좋다.

도 3은 본 발명의 하드 코트 필름의 다른 구성예를 나타낸 것이고, 하드 코트층(3)의 표면을 요철상(5)으로 하여 방현성을 부여한 하드 코트 필름(10)을 나타낸다.

도 4는 본 발명의 하드 코트 필름의 또다른 층 구성예를 나타낸 것이고, 하드 코트 필름에 반사방지효과를 부여하기 위하여, 도 1의 하드 코트 필름의 하드 코트층(3) 위에 다시 반사방지층(6)을 설치한 하드 코트 필름(11)의 한 예를 나타낸 것이다. 이 반사방지층(6) 중에 있어서 고굴절율의 금속 산화물의 초미립자층(7)을 하드 코트층(3)에 근접시켜 편재시키면, 반사 방지층(6)은 표면 측이 저굴절율, 초미립자층(7) 부분이 고굴절율로 되므로, 반사방지효과를 발휘한다.

플라스틱 기재 필름으로서, 특히 한정되는 것은 아니고, 통상의 플라스틱 필름을 이용할 수 있지만, 예를 들면 폴리메틸렌테레프탈레이트 필름이 적합하게 이용된다. 하드 코트 필름이 부착되는 피부착대상물의 표면의 시인성(視認性)이 요구되는 경우에는, 투명 플라스틱 기재 필름이 사용된다. 이들의 플라스틱 기재 필름은, 통상 4H 내지 HB의 범위의 연필경도를 갖지만, 본 발명에 있어서 플라스틱 기재 필름의 연필경도는 이 범위에 한정되지 않고, 채용하는 필름의 종류에 따라서 적당히 사용할 수 있다.

완충층의 두께는 3 내지 50 $\mu$ m로 하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하기로는 3 내지 30 $\mu$ m이다. 완충층의 두께가 3 $\mu$ m 미만의 경우는, 플라스틱 기재 필름의 변형에 따른 하드 코트층의 변형을 완충하는 작용이 충분하지는 않고, 또한 연필경도가 향상하지 않으며, 또 50 $\mu$ m를 초과하면 연필경도는 향상하지만 조개짐이나 벗겨짐이 생겨 바람직하지 않다. 완충층의 두께를 하드 코트층의 두께보다 두껍게 하는 것이 플라스틱 기재 필름의 변형의 영향을 억제하고, 또한 하드 코트 필름의 경도를 높이므로 바람직하다.

완충층의 연필경도는, 플라스틱 기재 필름의 연필경도(예를 들면, 4H 내지 HB)와 하드 코트층의 연필경도(3H 내지 5H)의 중간에 범위로 하는 것이, 기재 필름의 변형에 의한 영향을 완충하고, 하드 코트층의 연필경도의 저하를 억제하며, 또 균열이나 박리를 억제하기 때문에 바람직하다.

완충층 형성 재료에는, 전리방사선경화형 수지, 열경화형 수지, 열가소성 수지, 엔지니어플라스틱 등을 열거할 수 있다. 전리방사선경화형 수지는 플라스틱 기재 필름으로의 막형성이 용이하고 연필경도를 소망의 값으로 용이하게 높일 수 있으므로 바람직하다.

완충층 형성 재료에 착색제를 첨가함으로써, 하드 코트층의 경도를 저하시키지 않고, 하드 코트 필름의 투과율을 조절할 수 있다. 특히, 디스플레이 용도의 경우, 콘트라스트를 향상시킬 수 있으므로 바람직하다. 착색제에는 통상의 염료, 안료를 사용할 수 있고, 2종류 이상의 착색제를 혼합하여 색상을 조정하여 사용할 수도 있다. 예를 들면, 유기 안료로서는 카본블랙, 프탈로시아닌계 안료, 인단스페블계 안료, 키타올론계 안료, 워청계 안료, 파마넨트계 안료, 안트라퀴논계 안료, 베릴렌계 안료, 옥합아조계 안료 등이 있다.

완충층의 굴절율을, 하드 코트층과 플라스틱 기재 필름의 굴절율의 중간으로 하면, 하드 코트층과 플라스틱 기재 필름의 굴절율차로 생기는 간섭효(干涉縞)가 방지될 수 있으므로, 이와 같은 하드 코트 필름을 디스플레이 표면에 사용한 경우, 외관품질이 향상하므로 바람직하다.

하드 코트층의 두께는 3 내지 15 $\mu$ m로 하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하기로는 3 내지 10 $\mu$ m가 바람직하다. 완충층의 두께가 3 $\mu$ m 미만에서는 하드 코트 필름으로서 연필경도가 충분한 것으로 되지 않고, 또 15 $\mu$ m를 초과하면 연필경도는 향상하지만, 조개짐이나 벗겨짐이 생겨서 바람직하지 않다. 하드 코트 필름에 대하여 높은 연필경도를 부여하기 위해서는 하드 코트층의 연필경도는 3H 내지 5H의 범위로 하는 것이 바람직하다.

하드 코트층 형성 재료에는 전리방사선경화형 수지, 열경화형 수지, 열가소성 수지, 엔지니어플라스틱 등을 열거할 수 있다. 전리방사선경화형 수지는 플라스틱 기재 필름으로의 막형성이 용이하고, 연필경도를 소망의 값으로 용이하게 높일 수 있으므로 바람직하다.

상기 하드 코트층, 또는 상기 완충층에 사용될 수 있는 상기 전리방사선경화형 수지에는 다음과 같은 것을 들 수가 있다.

전리방사선경화형 수지에는 바람직하기로는 아크릴레이트계 관능기를 갖는 것, 더욱 바람직하기로는 폴리메스테르아크릴레이트, 또는 우레탄아크릴레이트이다. 이 경우의 폴리메스테르아크릴레이트는 바람직하기로는 폴리메스테르계 폴리올의 올리고머 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트(본 명세서에서는 이하, 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트를 간단히 (메타)아크릴레이트로 기재한다), 또는 그의 혼합물로부터 구성된다. 또, 상기 우레탄아크릴레이트는, 폴리올 화합물을 디이소시아네이트 화합물로 이루어지는 올리고머, 아크릴레이트화 한 것으로부터 구성한다.

아크릴레이트를 구성하는 단량체로서는 바람직하기로는 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 메톡시에틸(메타)아크

알레이트, 부록시에탈(메타)아크릴레이트, 페닐(메타)아크릴레이트 등이 열거된다.

또, 도막에 더욱 경도를 부여할 때에는 다관능 모노머를 병용할 수 있다. 예를 들면, 바람직한 다관능 모노머로서는 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 헥산디올(메타)아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨헥사(메타)아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜 디(메타)아크릴레이트 등이 있다.

폴리에스테르계 올리고머의 바람직한 예로서는, 아디핀산과 글리콜(에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 부틸렌글리콜, 폴리부틸렌글리콜 등)이나 트리올(글리세린, 트리메틸올프로판 등), 세바산과 글리콜이나 트리올과의 축합 생성물인 폴리아디베이트 폴리올이나 폴리세바이트 폴리올 등이 있다.

또, 상기 지방족의 디카본산의 일부 또는 전체를 다른 유기산으로 치환할 수 있다. 예를 들면, 이소프탈산, 테레프탈산, 무수프탈산 등을 경도를 부여하기 위한 구성 성분으로서 사용할 수 있다. 폴리우레탄계 올리고머는 폴리아소시아네이트와 폴리올과의 축합 생성물에서 얻을 수 있다. 예를 들면, 메틸렌 비스(P-페닐렌디아소시아네이트), 헥사메틸렌디아소시아네이트, 헥산트리올의 부가체, 헥사메틸렌디아소시아네이트, 트릴렌디아소시아네이트, 트릴렌디아소시아네이트 트리메틸올프로판의 아달트체, 1,5-나프틸렌디아소시아네이트, 타오포필렌디아소시아네이트, 메틸헥센-2,4-디아소시아네이트, 2,4-트릴렌디아소시아네이트 이량체, 수첨 키실렌디아소시아네이트, 트리스(4-페닐아소시아네이트)네오포스페이트 등으로부터 선택한 것과, 다음의 폴리올과의 반응에 의해서 얻어진 것이 있다.

폴리올의 바람직한 예로서는 폴리옥시테트라메틸렌글리콜 등의 폴리에테르계 폴리올, 폴리아디페이트 폴리올, 폴리카보네이트 폴리올 등의 폴리에스테르계 폴리올, 아크릴산에스테르류와 히드록시에탈메타아크릴레이트와의 코폴리머 등이 있다.

또한, 상기 전리방사선경화형 수지를 자외선경화형 수지로서 사용할 때에는, 이들 중에 광중합제로서, α-아미록시에스테르, 티오키산톤류나, 광중합제로서 n-부틸아민, 트리메틸아민, 트리 n-부틸포스핀 등을 혼합하여 사용할 수 있다.

우레탄아크릴레이트는 탄성, 가동성이 풍부한 가공성(절곡성)은 우수하지만, 표면경도가 나쁘고 2μ 이상인 연필경도의 것을 얻을 수가 없다. 한편, 폴리에스테르 아크릴레이트는 폴리에스테르의 구성 성분의 선택에 의해 경도를 부여할 수 있다.

가동성을 갖는 하드 코트 필름을 얻는데는 우레탄아크릴레이트 60 내지 90 중량부에 대해서, 폴리에스테르 아크릴레이트 40 내지 10 중량부를 배합하는 것이 바람직하며, 이 방법에 의해 고정도와 가동성을 양립시킨 하드 코트 필름이 얻어진다.

그리고, 도공액에는 광택을 조정함과 동시에, (이형성은 마냥)표면에 광성을 부여할 목적으로, 평균 2차 입경이 20μm 이하, 더욱 바람직하기로는 0.1 내지 15μm의 범위의 무기 미립자를, 수지 성분 100 중량부에 대하여 0.3 내지 3 중량부 첨가하는 것이 바람직하다. 0.3 중량부 이하에서는 목적하는 광성을 부여할 수 없고, 3중량부 이상에서는 연필경도를 저하할 수 있다. 상기 미립자로서는 실리카, 탄산마그네슘, 수산화알루미늄, 황산바륨 등의 무기 미립자 외에, 폴리카보네이트, 아크릴(수지), 폴리아미드, 폴리아미드, 폴리에틸렌 나프탈레이트, 셀라민(수지) 등의 유기 폴리머의 미립자를 사용할 수도 있다.

하드 코트층 또는 완충층의 도공 방법으로서에는 롤 코트, 그라비마 코트, 바 코트, 압출 코트 등의 방법을 사용할 수 있고, 도공 조성물의 특성, 도공량에 따라서 종래부터 공지의 방법으로 행하여 하드 코트층을 형성할 수 있다.

반사방지층은 하드 코트층의 표면에 이하와 같은 막을 형성하는 방법을 들 수 있다.

(a) 두께 0.1μm 정도의 MgF<sub>2</sub> 등의 극박막을 반사방지층으로 하는 방법.

(b) 금속증착막을 형성하여 반사방지층으로 하는 방법.

(c) 광의 굴절률이 하드 코트층의 굴절률보다도 낮은 재료의 저굴절율층을 설치하여 반사방지층으로 하는 방법.

(d) 고굴절율층이 하드 코트층에 접하고, 그 위에 저굴절율층을 설치하여 반사방지층으로 하는 방법. 예를 들면, 반사방지층에 있어서 하드 코트층에 접하는 부위에 고굴절율을 갖는 금속산화물의 초미립자층을 편재시켜도 좋다.

(e) 상기(d)의 층구성을 반복하여 적층해서 설치하여 반사방지층으로 하는 방법.

(f) 중굴절율층, 고굴절율층, 저굴절율층을 설치하여 반사방지층으로 하는 방법.

실시예

이하, 실시예에 기초해서 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

실시예 1

투명 플라스틱 기재 필름으로서, 188μm 두께의 적착아쉬온 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(A4350 : 상품명, 동양방(주)제)을 사용하고, 그 위에 완충층으로서 우레탄아크릴레이트(자광 UV-6300B : 상품명, 일본 합성(주)제)를 건조 두께로 약 20μm 도공하고, 가속전압 175KV, 조사선량 3Mrad의 전자선으로 경화시켜 약 20μm의 완충층을 얻었다.

다음에, 하드 코트층으로서, 전리방사선경화형 수지(PET D-31 : 상품명, 대일정화(주)제)를 건조 두께로 약 6μm되도록 도공하고, 가속전압 175KV, 조사선량 10Mrad의 전자선으로 경화시켜 약 6μm의 하드 코트층을 얻었다.

실시예 2

상기 실시예 1에서 얻어진 하드 코트 필름에 있어서 하드 코트층에 반사방지층으로서 ITO를 27nm, SiO<sub>2</sub> 24nm, ITO를 75nm, SiO<sub>2</sub> 92nm를 스퍼터링법으로 형성함으로써 반사방지필름을 얻었다.

실시예 3

상기 실시예 1의 하드 코트 필름 중의 완충층에 있어서, 카본블랙(스페셜블랙 2:50, 데구사제) 8.2부, 프탈로시아닌블루(시아닌블루-CP-1, 대일정화제) 4.4부, 키나올리돈(호스타팜프크 E0, 클라라안트제)의 혼합물로부터 되는 착색제를 우레탄아크릴레이트 100 중량부에 대해서 3 중량부 첨가한 것 외는 상기 실시예 1과 동일하게 하여 전광선 투과율 65%의 하드 코트 필름을 얻었다.

실시예 4

표면에 마크릴멜라민 수지에 의해 처리된, 두께 50 $\mu$ m의 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(MC-19 : 상품명, 여광(주)제)의 한쪽 면에 ZnO 미립자 코팅액 제 1275호(ZnO 미립자 15 중량부에 대해 바인더 3 중량부에 의해 구성되는 코팅액 : 스미토모오사카 시멘트(주)제)를 건조 두께로 57nm가 되도록 도공 했다. 또한, 그 위에 하드 코트층으로서 상기한 하드 코트제를 건조 두께로 약 6 $\mu$ m되도록 도공 하여, 가속전압 175KV, 조사선량 5Mrad의 전자선으로 경화시켜 전자 필름을 얻었다.

한편, 투명 플라스틱 기재 필름으로서 188 $\mu$ m 두께의 접착이 쉬운 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(A4350 : 상품명, 동양방(주)제)을 사용하고, 그 위에 완충층으로서 우레탄아크릴레이트(자광 UV-6300B : 상품명, 일본합성(주)제)를 건조 두께로 20 $\mu$ m 도공하고, 미경화의 상태에서 앞서 얻어진 전자 필름의 하드 코트층 면과 라미네이트한 후, 가속전압 200KV, 조사선량 10Mrad의 전자선으로 경화시켰다.

이어서, 경화한 라미네이트물로부터 박리 필름으로서 사용한 상기 표면에 마크릴멜라민수지에 의해 처리된 두께 50 $\mu$ m의 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(MC-19 : 상품명, 여광(주)제)을 박리함으로써, 미립자로 반사방지층이 1층 형성된 하드 코트 필름을 얻었다. 또한 그 위에 반사방지층으로서 ITO를 105nm, SiO<sub>2</sub>를 85nm를 스퍼터링법으로 형성함으로써 반사방지층을 얻었다.

비교예 1

투명 플라스틱 기재 필름으로서 188 $\mu$ m 두께의 접착이 쉬운 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(A4350, 동양방(주)제)을 사용하고, 그 위에 하드 코트층으로서 전리방사선경화형 수지(PET-B-31, 대일정화(주)제)를 건조 두께로 약 6 $\mu$ m가 되도록 도공하고, 가속전압 175KV, 조사선량 10Mrad의 전자선으로 경화시킴으로써 하드 코트 필름을 얻었다.

비교예 2

하드 코트층의 건조 두께를 25 $\mu$ m로한 것 이외는 상기 비교예 1과 동일하게 하여 하드 코트 필름을 얻었다.

비교예 3

상기 비교예 1에서 얻어진 하드 코트 필름 위에 반사방지층으로서 ITO 75nm, SiO<sub>2</sub>를 92nm를 스퍼터링법으로 형성함으로써 반사방지필름을 얻었다.

비교예 4

상기 비교예 1의 하드 코트 필름에 있어서 하드 코트층 중에 착색제를 전리방사선경화형 수지 100 중량부에 대해서 9 중량부 첨가함으로써 전광선 투과율 약 65%의 하드 코트 필름을 얻었다.

상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 4에서 얻어진 각 하드 코트 필름의 연필경도와, 각 하드 코트 필름에 사용한 투명 플라스틱 기재 필름의 연필경도와, 각 하드 코트 필름에 있어서 각 층의 연필경도를 표 1에 나타냈다. 층의 연필경도는 188 $\mu$ m두께의 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름 위에 충형성 재료를 건조 막 두께로 약 5 $\mu$ m으로 형성한 것을 샘플로서 사용했다.

또, 얻어진 각 하드 코트 필름의 결의 정도를 ◎표(결이 전혀 인식되지 않음), ○표(결이 거의 인식되지 않음), ×표(분명한 결이 인식됨)로 평가한 결과를 표 1에 나타냈다. 또, 얻어진 각 하드 코트 필름의 밀착성의 평가를 1.5mm 막의 100개의 피검체에 대해서 밀착성이 양호한 것이 피검체의 개수의 비율을 표 1에 나타냈다.

표 1에 의하면, 플라스틱 기재 필름과 하드 코트층의 위에 완충층을 설치하고, 각 층의 적층순에 연필경도를 순차 증대시킴으로써 결이나 조개짐이 억제된, 연필경도가 4H 이상의 하드 코트 필름이 얻어지는 것을 알았다.

표 1

|             | 실시예 1 | 실시예 2 | 실시예 3 | 실시예 4 | 비교예 1 | 비교예 2 | 비교예 3 | 비교예 4 |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 플라스틱 기재의 경도 | B     | B     | B     | B     | B     | B     | B     | B     |
| 완충층의 연필경도   | H     | H     | H     | H     | -     | -     | -     | -     |

|               |         |         |         |         |         |       |         |         |
|---------------|---------|---------|---------|---------|---------|-------|---------|---------|
| 하드코트층의 연필경도   | 3H      | 3H      | 3H      | 3H      | 3H      | 3H    | 3H      | 2H      |
| 하드코트 필름의 연필경도 | 5H      | 5H      | 5H      | 4H      | 3H      | 5H    | 3H      | 2H      |
| 굴절발생 정도       | ○       | ◎       | ○       | ◎       | ○       | ×     | ○       | ○       |
| 밀착성           | 100/100 | 100/100 | 100/100 | 100/100 | 100/100 | 0/100 | 100/100 | 100/100 |

#### 발명의 효과

본 발명에 따라서 내찰상성이 우수함과 동시에 균열 방지성, 접착성 및 플라스틱 기재 필름의 변형 등의 영향을 방지하는 기능이 우수한 연필경도 4H 내지 8H를 갖는 하드 코트 필름을 얻을 수 있다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1

플라스틱 기재 필름,

상기 플라스틱 기재 필름의 적어도 한쪽 면에 형성된, 두께 3 내지 50 $\mu$ m를 갖는 1층 또는 다층으로 이루어진 완충층, 및

상기 완충층 위에 형성된 두께 3 내지 15 $\mu$ m의 하드 코트층을 포함하여 이루어진 하드 코트 필름에 있어서,

상기 플라스틱 기재 필름, 완충층 및 하드 코트층의 각각의 연필경도는 이 순서로 증대한 값을 갖고, 이것에 의해 하드 코트 필름 전체로서의 연필경도 4H 내지 8H를 갖도록 한 하드 코트 필름.

##### 청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 플라스틱 기재 필름의 연필경도가 4B 내지 HB 및 상기 하드 코트층의 연필경도가 3H 내지 5H이고, 또 상기 완충층의 연필경도가 플라스틱 기재 필름의 연필경도와 하드 코트층의 연필경도의 중간의 값을 갖는 하드 코트 필름.

##### 청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 완충층이 상기 플라스틱 기재 필름의 변형에 따른 하드 코트층의 변형을 완충하는 작용을 갖는 하드 코트 필름.

##### 청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 완충층의 형성용 재료가 전리방사선경화형 수지로 이루어지는 하드 코트 필름.

##### 청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 완충층이 착색제를 함유하는 하드 코트 필름.

##### 청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 완충층의 굴절율이 상기 하드 코트층의 굴절율과 상기 플라스틱 기재 필름의 굴절율의 중간 값을 갖는 하드 코트 필름.

##### 청구항 7

제 1항에 있어서, 상기 하드 코트층의 형성용 재료가 전리방사선경화형 수지로 이루어지는 하드 코트 필름.

##### 청구항 8

제 1항에 있어서, 상기 하드 코트층의 표면이 요철상으로 형성됨으로써 방현성을 갖는 하드 코트 필름.

##### 청구항 9

제 1항에 있어서, 상기 하드 코트층의 표면에 다시 반사방지층이 형성되어 구성되는 하드 코트 필름.

##### 청구항 10

제 9항에 있어서, 상기 반사방지층의 상기 하드 코트층에 접하는 부위의 적어도 일부에 금속 산화물이 초미립자층을 갖는 하드 코트 필름.

##### 청구항 11

플라스틱 기재 필름의 적어도 한쪽 면에 상기 플라스틱 기재 필름의 연필경도 보다도 큰 연필경도를 갖는 완충층을 형성하고, 다시 상기 완충층 위에 당해 완충층의 연필경도 보다도 큰 연필경도를 갖는 하드 코트층을 형성함으로써 하드 코트 필름 전체로서의 연필경도 4H 내지 8H를 갖는 하드 코트 필름을 얻는 것을 특징으로 하는 하드 코트 필름의 제조 방법.

#### 청구항 12

제 11항에 있어서, 상기 플라스틱 기재 필름의 연필경도가 4B 내지 HB, 및 상기 하드 코트층의 연필경도가 3H 내지 5H이고, 또 상기 완충층의 연필경도가 플라스틱 기재 필름의 연필경도와 하드 코트층의 연필경도의 중간의 값을 갖는 하드 코트 필름의 제조 방법.

#### 청구항 13

제 11항에 있어서, 상기 완충층이 두께 3 내지 50 $\mu$ m를 갖고, 상기 하드 코트층이 두께 3 내지 15 $\mu$ m를 갖는 하드 코트 필름의 제조 방법.

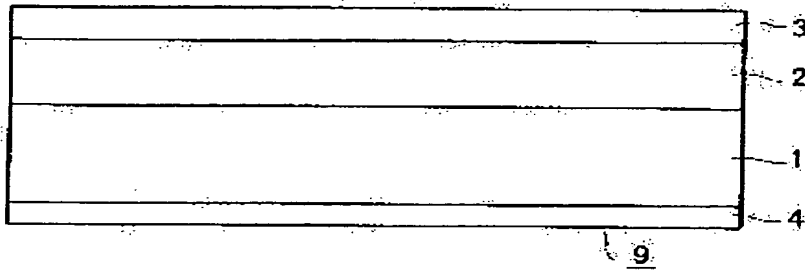
#### 청구항 14

플라스틱 기재 필름의 적어도 한쪽 면에 형성된 두께 3 내지 50 $\mu$ m를 갖는 1층 또는 다층으로 이루어지는 완충층, 및 상기 완충층 위에 형성된, 두께 3 내지 15 $\mu$ m의 하드 코트층을 포함하여 이루어지는 하드 코트 필름에 있어서,

상기 플라스틱 기재 필름, 완충층 및 하드 코트층을 순차 적층하여 각 적층체의 연필경도는, 각 층을 적층함에 따라 증대한 값을 가지고, 이것에 의해 하드 코트 필름 전체로서의 연필경도 4H 내지 8H를 갖도록 한 하드 코트 필름.

#### 도면

도면1



도면2

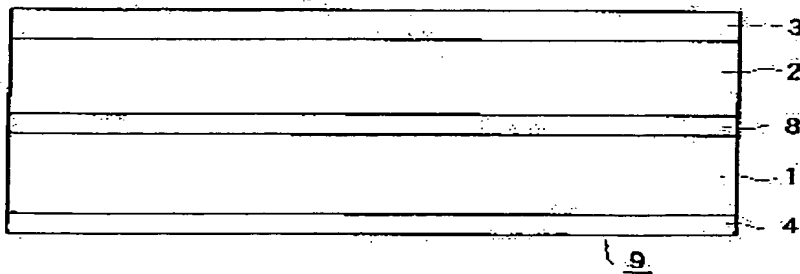


图3

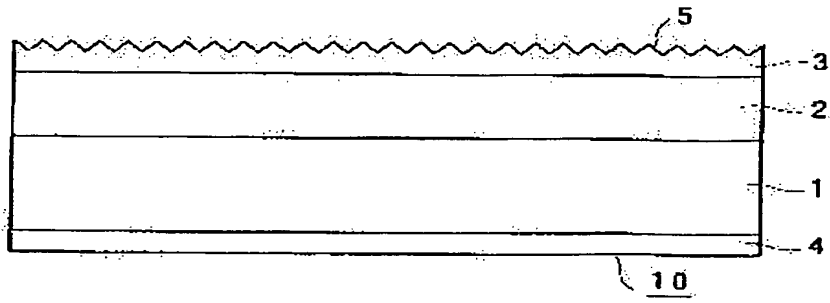


图4

